

## Синтез новых порфирин-азакраунэфирных производных и сэндвичевых димеров на их основе

Михалицына Е.А.,\*<sup>а</sup> Тюрин В.С.,<sup>а</sup> Белецкая И.П.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> ИФХЭ РАН, Ленинский проспект, 31, 119991, Москва. Факс: 495 952 5308; тел: 495 955 4666;

E-mail: tv@org.chem.msu.ru

<sup>б</sup> МГУ, Ленинские горы, д.1, 119992, Москва. Факс: 495-932-8846; тел: 495 939 3618;

E-mail: beletskia@org.chem.msu.ru

Был проведён синтез новых порфирин-азакраунэфирных производных посредством реакции аминирования, исследована их структура и свойства. Полученные на основе порфиринов рецепторы, функционализированы в двух (или одном) мезо положении донорными фенил-азакраунэфирными заместителями, за счёт которых они способны координировать катионы металлов (например,  $K^+$ ), формируя супрамолекулярные сэндвичевые комплексы. Pd-катализируемая реакция аминирования 5,15-бис(4'-бромфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраамил и 5-(4'-бромфенил)-3,7,12,13,17,18-гексаметил-2,8-диамил порфиринов металлов с 1-аза-15-краун-5 эфиром проводилась в присутствии каталитических количеств  $Pd(dba)_2$ , DavePhos. Были получены рентгеновские структуры моноазакраун замещённого порфирина меди. Процесс формирования сэндвичевых димеров с катионами калия и экзобидентатными лигандами (DABCO) был изучен с помощью  $^1H$  ЯМР спектроскопии.

### Введение

За последние несколько лет большим интересом во многих областях науки стали пользоваться новые материалы на основе сопряжённых макрогетероциклических систем, таких как порфирины. Благодаря уникальным оптическим, фото-химическим и структурным свойствам порфиринов на их основе могут быть созданы функциональные устройств ва молекулярных размеров и материалы, способные к хранению и считыванию информации, переносу энергии, молекулярному распознаванию. Получение супрамолекулярных структур на основе производных порфирина является одним из перспективных направлений современной химии. Одним из способов увеличения константы устойчивости супрамолекулярного комплекса, состоящего из нескольких молекул, является дополнительная функционализация строительных блоков периферийными центрами связывания.

Целью нашей работы стала разработка направленных методов синтеза порфиринов, функционализированных в мезо положении дополнительными координирующими центрами. В качестве таких периферийных центров связывания были выбраны азакраунэфирные фрагменты,

способные к диполь-дипольным взаимодействиям с катионами металлов. Порфирин-азакраунэфирные производные были получены в ходе Pd-катализируемой реакции аминирования бромфенил замещённых порфиринов цинка и меди (Рис.1). В дальнейшем были изучены структура и свойства полученных соединений, а также их способность к координации катионов калия и экзобидентатного лиганда диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO).

### Результаты и обсуждение

Исходные порфирины 5,15-бис(4'-бромфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-н-амил порфирин  $H_2P(C_6H_4Br)_2$  и 5-(4'-бромфенил)-3,7,12,13,17,18-гексаметил-2,8-диамилпорфирин  $H_2PC_6H_4Br$  были синтезированы по стандартной методике<sup>1</sup>. При взаимодействии  $H_2P(C_6H_4Br)_2$  и  $H_2PC_6H_4Br$  с ацетатами цинка и меди в хлористом метиле при кипячении в течение четырёх часов были получены металлокомплексы соответствующих порфиринов  $MP(C_6H_4Br)_2$  (I) и  $MP(C_6H_4Br)_2$  (II) с выходом 94%. Были выращены кристаллы исходных порфириновых лигандов и металлокомплексов из ТГФ и диоксана. Рентгеновская структура показала образование супрамолекулярных полимерных цепочек  $ZnPC_6H_4Br$ , связанных друг с другом через атомы кислорода диоксана.

В дальнейшем в ходе палладий-катализируемой реакции аминирования при взаимодействии мезо-бромфенил замещённых металлопорфиринов с моноаза-15-краун-5 эфиром были получены моно- и дизамещённые порфирин-азакраунэфирные производные  $MP(C_6H_4A15C5)$  (III) и  $MP(C_6H_4A15C5)_2$  (IV).

Реакция аминирования арил бромидов азакраун-эфирами была описана Бухвальдом<sup>2</sup>. Для аминирования бром производных порфирина были подобраны следующие оптимальные условия. Реакция аминирования моно-бромфенил замещённых

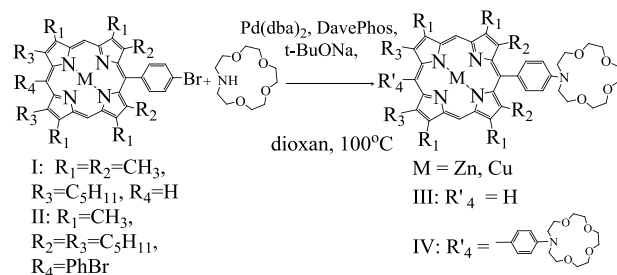


Рис. 1. Получение моно- и дизамещённых порфирин-азакраунэфирных производных

порфиринов металлов  $\text{MPC}_6\text{H}_4\text{Br}$  (I) аза-15-краун-5 эфиром проводилась в присутствии 4 мол.% бис-(дибензилиденацетон)палладия(0) ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ), 4 мол.% 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил (DavePhos), 1.4 экв.  $\text{NaOtBu}$  в качестве основания в диоксане, в атмосфере Ar при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 27 часов. Выход реакции составил 90,5%. Аминирование дибромдифенил замещённых порфиринов цинка  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2$  (IV) проводили в присутствии 8 мол.%  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , 8 мол.% DavePhos,  $\text{NaOtBu}$ . Соотношение дибромдифенил порфирина и амина составляло 2:1. Реакция проводилась в течение 32 часов при тех же условиях, что и для получения монозамещённого порфирина-азакраунэфирного продукта  $\text{MPC}_6\text{H}_4\text{A15C5}$  (III). Выход дизамещённого продукта реакции составил 28%. Помимо основного продукта дизамещения в ходе реакции образовывался побочный продукт монозамещения  $\text{MPArC}_6\text{H}_4\text{A15C5}$  (IVa). С помощью MALDI ToF MS спектроскопии было обнаружено образование продуктов  $\beta$ -гидридного элиминирования и гомосочетания.

В реакции монозамещения брома в  $\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$  (II) на азакраун-эфирную группу, когда соотношение дибромдифенил порфирина и амина составляло 1:1, помимо продукта  $\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{A15C5}$  IVa (57%) также образовывался продукт дизамещения  $\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2$  IV (18%).

Порфирин-азакраунэфирные продукты реакции выделяли с помощью хроматографии на силикагеле. В качестве элюента использовали смесь хлористого метилена, метанола и водного аммиака. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и MALDI ToF MS спектрометрии. Для комплекса  $\text{CuPC}_6\text{H}_4\text{NA15C5}$  (III) были выращены кристаллы и получена рентгеновская структура молекулы (рис. 2).

Механизм реакции аминирования дибромдифенил мезо-замещённых порфиринов (аналогично и

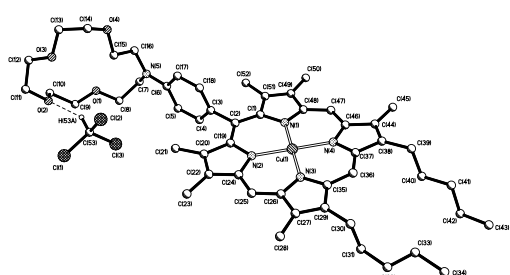


Рис. 2. PCA комплекса  $\text{CuPC}_6\text{H}_4\text{A15C5}$

монозамещённых бромфенил порфиринов) азакраун-эфирами включает в себе две основные стадии: окислительного присоединения, в процессе которой  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$  переходит в  $\text{L}_2\text{Pd}(\text{II})\text{RBr}$ , амин координируется к палладиевому центру, а основание отщепляет бромид ион и восстановительного элиминирования с отщеплением исходного  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$  и продукта аминирования, одновременно с которым может проходить побочная стадия  $\beta$ -гидридного элиминирования с образованием продуктов монозамещения (рис. 3).

В таблице 1 сведены условия проведения реакции аминирования бромфенил замещённых порфиринов. Наиболее оптимальными выбраны условия проведения реакции в присутствии 4 мол.%  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  при соотношении DavePhos /Pd равном 1.

Также в ходе реакции наблюдалось восстановление металлопорфирина дизамещённого

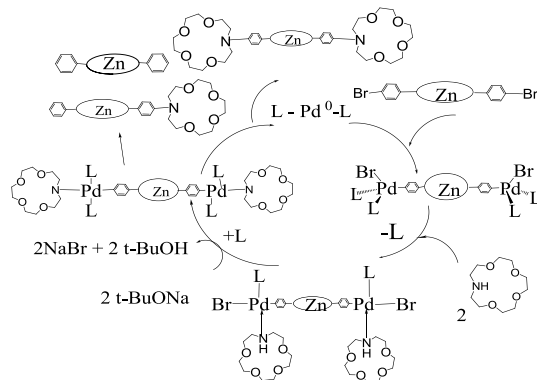


Рис. 3. Механизм реакции аминирования бромфенилзамещённого порфирина азакраун-эфиром

азакраун-эфирными группами до свободного основания порфирина (5%).

Табл. 1. Условия проведения реакции аминирования мезо бромфенил замещённых порфиринов моноаза-15-краун-5 эфиром

Соединение	$\text{Pd}(\text{dba})_2$ мол. %	DavePhos /Pd экв.	Время ч	Выход %
1 III	2	1	37	40
2 III	4	1	27	90
3 IV	4	2	32	16
4 IV	8	1	37	28
5 IVa	4	2	40	57

В дальнейшем были изучены комплексы полученных порфирина-краунэфирных конъюгатов с катионами калия и в присутствии бидентатного азотосодержащего лиганда. В представленных ранее работах<sup>3,4</sup> было проведено исследование комплексообразования тетраазакраун-эфир замещённых порфиринов цинка ( $\text{TCPZn}$ ) с катионами металлов в растворе. Было обнаружено, что наибольшей константой связывания обладают сэндвичевые комплексы  $\text{TCPZn}$  с катионами калия. Поэтому в дальнейшем для изучения способности полученных нами рецепторов  $\text{MPC}_6\text{H}_4\text{A15C5}$  (III) и  $\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2$  (IV) образовывать сэндвичевые димеры были выбраны соли калия.

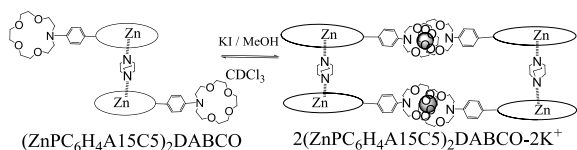
При добавлении к  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2$  йодида калия в отношении P:M = 1:1 и DABCO в соотношении P:L = 2:1  $^1\text{H}$  ЯМР спектры показывают значительное уширение сигналов и сдвиг ароматических протонов в сильное поле  $\Delta\delta \sim -0.82$  м.д., а также смещение сигналов протонов, отвечающих за краун-эфирные группы в сильное поле на  $\Delta\delta \sim -0.1$  м.д. Для сигналов протонов лиганда также наблюдается сильный сдвиг в сильное поле  $\Delta\delta \sim -7$  м.д., что согласно

литературным данным соответствует образованию внутреннего комплекса включения лиганда между двумя порфиринами. Учитывая уширенный характер сигналов, можно предположить, что образуются олигомерные агрегаты из порфиринов, связанных друг с другом между собой катионами калия в сэндвичевые комплексы в одном слое. Слои же связываются между собой посредством DABCO. Уширение сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах можно объяснить замедленной скоростью обмена при равновесии между ассоциированной и диссоциированной формами комплексов.

При добавлении солей калия к раствору  $\text{ZnPc}_6\text{H}_4\text{A15C5}$  в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах наблюдается незначительный сдвиг сигналов протонов в слабое поле: H-meso сдвигались на  $\Delta\delta \sim 0.1$  м.д., протоны фенильных колец на  $\Delta\delta \sim 0.05$  м.д., протоны краун-эфирных групп на  $\Delta\delta \sim 0.1$  м.д. Сдвиг сигналов протонов в слабое поле свидетельствует о J-агрегации порфиринов, когда они располагаются не строго друг над другом, а смещены относительно друг друга. Такая конфигурация может возникнуть вследствие того, что фенильные группы располагаются под углом близким к  $90^\circ$  относительно плоскости порфиринового кольца, а вместе с ними и краун-эфирные группы.

При добавлении к димерам  $\text{ZnPc}_6\text{H}_4\text{A15C5}$ , связанных катионом калия лиганд DABCO, образование внутренних комплексов с лигандом не наблюдалось, сигнал протонов DABCO расщеплялся на два, что свидетельствует об образовании внешних комплексов P:L=1:1. Напротив, если добавлять соли калия к димерам  $(\text{ZnPc}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2\text{-DABCO}$ , в которых лиганд включён в полость между двумя порфиринами, то наблюдались сдвиги протонов краун-эфирных групп в сильное поле  $\Delta\delta \sim -0.15$  м.д., протоны лиганда также были смещены в сильное поле на  $\Delta\delta \sim -7$  м.д., что может свидетельствовать об образовании сэндвичевых димеров, образующихся благодаря совместному связыванию дитопных порфиринов-азакраунэфирных рецепторов катионами металла и экзобидентатным азотосодержащим лигандом (рис.4).

Таким образом, порфиринов-азакраунэфирные производные получены с достаточно высокими выходами в ходе реакции аминирования бромпорфиринов с использованием каталитических количеств палладиевого катализатора. Данные соединения образуют супрамолекулярные сэндвичевые комплексы за счёт множественных донорно-акцепторных взаимодействий с катионами металлов, координирующих два краун-эфирных



**Рис. 4.** Образование сэндвичевых комплексов  $\text{ZnPc}_6\text{H}_4\text{NCr}$  с катионами калия и DABCO

фрагмента, и за счёт аксиальной координации с экзобидентатными лигандами.

## Экспериментальная часть

Реакции аминирования проводились в атмосфере аргона. Исходные бромфенил замещённые порфириновые лиганды были получены аналогично методике<sup>1</sup>. Были очищены колоночной хроматографией на силикагеле. Коммерчески доступные бис(дибензилиденацетон)палладий (0), 2-дициклогексилфосфино-2'- $(\text{N,N}$ -диметиламино)бифенил, трет-бутилат натрия производства Aldrich Chemical Co. Диоксан был предварительно высушен и перегнан в атмосфере аргона над натрием в присутствии кетил бензофенона.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  сушили и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  перегоняли над безводным  $\text{CaCl}_2$ .

Контроль за протеканием реакций и степенью чистоты образующихся продуктов осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах Macherey-Nagel Alugram SIL G/UV<sub>254</sub> силикагель 60 UV<sub>254</sub>. Колоночная хроматография на силикагеле MN 60 0.04-0.063 (230-400 mesh). Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian в прямоугольных кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker Avance 600, рабочая частота 600 МГц при комнатной температуре. Внутренним стандартом для определения химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  служили сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей ( $\text{CDCl}_3$  - 7,28 м.д.). MALDI-TOF-масс-спектры получены на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов с напряжением на мишени 20 мВ без матрицы.

**Общая методика получения азакраун замещённых порфиринатов:**

**(IV) 5,15-бис(4'- $(1,4,7,10$ -тетраоксо-13-аза-цикло-пентадец-13-ил)-фенил)-3,7,13,17-тетра-метил-2,8,12,18-тетраамил порфиринат цинка ( $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A15C5})_2$ ).**

Круглодонную колбу на 5 мл предварительно заполнили аргоном. Добавили 5 мг ( $4,6 \cdot 10^{-3}$  ммоль)  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  8 мол.%, 3,6 мг ( $4,6 \cdot 10^{-3}$  ммоль) DavePhos 8 мол.%, 15,5 мг (0,16 ммоль)  $\text{NaOtBu}$ . Затем в токе аргона прилили раствор аза-15-краун-5 эфира (0,13 ммоль) в диоксане концентрацией 0,33 М. Смесь перемешивали в токе аргона ~1 мин. и добавили 59 мг (0,058 ммоль)  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ . Смесь кипятили с обратным холодильником 38 часов. За ходом реакции следили по ТСХ. После проведения реакции реакционную смесь охлаждали при комнатной температуре, удалили растворитель на роторном испарителе и очистили на хроматографической колонке, заполненной силикагелем. В качестве элюирующего агента использовали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Колонку вначале элюировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , при этом удалялся исходный непрореагировавший  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$  (2%) и продукты  $\beta$ -гидридного элеминирования  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (23%). Затем в смеси растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 100/1$  собирали фракцию монозамещённого продукта  $\text{ZnPArC}_6\text{H}_4\text{NCr}$  (IVa). Выход продукта составил 16,7 мг (25%). При элюировании смесью растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH} = 50/1/0,1$  собирали фракцию

дизамещённого продукта  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCr})_2$  (IV). Выход продукта составил 21 мг (27 %). Масс-спектр  $m/z$  1296. ЯМР спектр  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $\delta$  10,16 с (2H, мезо-Н), 7,83 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=8,44$  Гц), 7,01 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=8,44$  Гц), 4,03 т (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6,75$  Гц,  $J_2=6,95$  Гц), 3,98 т (8H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J_1=8,34$  Гц,  $J_2=6,82$  Гц), 3,89 т (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J_1=5,94$  Гц,  $J_2=6,32$  Гц), 3,81 с (16H,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2$ ), 3,78 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,59 с (12H,  $\text{CH}_3$ ), 2,19-2,13 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,73-1,68 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,54-1,49 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,01 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_1=7,26$  Гц,  $J_2=7,26$  Гц).

**(IVa) 5–[(4'-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадец-13-ил)-фенил)-15-фенил]-3,7,13,17-петраметил-2,8,12,18-тетраамил порфирилат цинка ( $\text{ZnPArC}_6\text{H}_4\text{A1}_5\text{C}_5$ ).**

Методика получения  $\text{ZnPArC}_6\text{H}_4\text{NCr}$  сходна с общей методикой. 4мол.%  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  0,5мг (0,9 ммоль), 8 мол.% 0,7 мг (0,018 ммоль) DavePhos,  $\text{NaOtBu}$  6,3 мг (0,065 ммоль), 5,78 мг (0,026 ммоль) 1-аза-15-краун-5 эфира, 23,7 мг (0,023 ммоль)  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ . Реакционную смесь кипятили 40 часов. Выход продукта составил 18,5 мг (57%). Масс-спектр  $m/z$  1077. ЯМР спектр  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $\delta$  10,17 с (2H, мезо-Н), 8,10 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J=8,07$  Гц), 7,83 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=8,25$  Гц), 7,81 т (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J_1=J_2=7,43$  Гц), 7,76 т (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J_1=J_2=7,70$  Гц), 7,04 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=8,25$  Гц), 3,99 т (8H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6,75$  Гц,  $J_2=6,95$  Гц), 3,96 т (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J_1=8,34$  Гц,  $J_2=6,82$  Гц), 3,85 т (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J_1=5,78$  Гц,  $J_2=6,32$  Гц), 3,75 с (8H,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2$ ), 3,72 с (4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,57 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,43 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,19-2,15 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,75-1,68 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,56-1,50 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,01 т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_1=J_2=7,33$  Гц).

**(III) 5-(4'-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадец-13-ил)-фенил)-3,7,12,13,17,18-гексаметил-2,8-диамил порфирилат Zn (Cu) ( $\text{Zn}(\text{Cu})\text{PC}_6\text{H}_4\text{A1}_5\text{C}_5$ ).**

Общая методика, 4мол.%  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  1,54 мг (2,7 ммоль), 4 мол.% 1,06 мг (2,7 ммоль) DavePhos,  $\text{NaOtBu}$  9 мг (0,094 ммоль), 16,8 мг (0,077 ммоль) 1-аза-15-краун-5 эфира, 55,9 мг (0,075 ммоль)

$\text{ZnP}\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Реакционную смесь кипятили 27 часов. Выход продукта составил 60 мг (90%). Масс-спектр  $\text{ZnP}\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  ( $\text{CuPC}_6\text{H}_4\text{Br}$ )  $m/z$  890 (889). ЯМР спектр  $^1\text{H}$   $\text{ZnP}\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $\delta$  9,84 с (2H, мезо-Н), 9,31 с (1H, мезо-Н'), 7,78 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=7,96$  Гц), 7,00 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J=8,46$  Гц), 3,96 т (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1=J_2=4,29$  Гц), 3,83 т (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J_1=J_2=3,54$  Гц), 3,73-3,68 м (16H,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4$ ), 3,52 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3,43 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,56 с (12H,  $\text{CH}_3$ ), 2,14-2,09 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,73-1,66 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,58-1,49 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,02 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_1=J_2=7,26$  Гц).

**Общая методика получения сэндвичевых димеров порфирина-азакраун замещённых производных:**

Приготовили растворы 5 мл ( $0,76 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )  $\text{ZnP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{A1}_5\text{C}_5)_2$  (IV) и 5 мл ( $1,12 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )  $\text{ZnP}\text{C}_6\text{H}_4\text{A1}_5\text{C}_5$  (III) в  $\text{CDCl}_3$ . К (IV) добавили 46 мкл ( $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) раствора KI в  $\text{CD}_3\text{OD}$  в соотношении  $\text{MP}:\text{K}^+ = 1:1$ , так чтобы два фрагмента порфирина были связаны с двумя катионами калия. К (III) добавили 1,05 мл ( $3,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) раствора KI в  $\text{CD}_3\text{OD}$  в соотношении  $\text{MP}:\text{K}^+ = 2:1$ . Растворы перемешивали 30 мин. Затем добавили 0,178 мл 0,011M раствора диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) в  $\text{CDCl}_3$  к (IV) в соотношении  $\text{MP}:\text{L} = 2:1$ , так чтобы одна молекула лиганда могла связывать две молекулы порфирина. 0,315 мл 8,89 M раствора DABCO в  $\text{CDCl}_3$  добавили к (III) в соотношении  $\text{MP}:\text{L} = 2:1$ .

## Библиографический список

- 1 Syrbu, S. A.; Lyubimova, T. V.; Semeikin, A. S. // *Russian Journal of General Chemistry*. **2001**. Vol. 71, No. 10, pp. 1656-1659.
- 2 Zhang, X.X.; Buchwald, S.L. // *Journal of Organic Chemistry*. **2000**. Vol. 65, pp. 8027-8031.
- 3 Thanabal, V.; Krishnan, V. // *Journal of American Chemistry Soc.* **1982**. Vol. 104 (13), pp. 3643-3650.
- 4 Михалицына Е.А., Тюрин В.С., Белецкая И.П. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2010**. Т. 46, 6, С. 1-8.